



**Method for dyeing and printing cellulosic fibrous materials with vat dyes.****Publication number:** EP0357548**Publication date:** 1990-03-07**Inventor:** MARTE WALTER; RYS PAUL PROF DR**Applicant:** CIBA GEIGY AG (CH)**Classification:****- international:** D06P1/22; D06P3/60; D06P1/00; D06P3/58; (IPC1-7);  
D06P1/22; D06P3/60**- european:** D06P1/22; D06P1/22B**Application number:** EP19890810553 19890720**Priority number(s):** CH19880002891 19880729**Also published as:** US4950306 (A1)  
JP2133684 (A)  
CH680180 (A3)  
BR8903787 (A)  
EP0357548 (B1)

more &gt;&gt;

**Cited documents:** FR2164824  
BE686620

Report a data error here

Abstract not available for EP0357548

Abstract of corresponding document: **US4950306**

Process for dyeing and printing cellulosic fiber materials with vat dyes in the presence of enediols as reducing agents and alkali, using in addition small amount of organic water-miscible solvents, for example low molecular weight alcohols, when reducing the vat dyes. The vatting of the vat dyes proceeds uniformly and completely within a relatively short time, and the resulting vat dyes are reproducible and notable for high levelness and fastness properties.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 89810553.1

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **D 06 P 1/22**  
**D 06 P 3/60**

22 Anmeldetag: 20.07.89

30 Priorität: 29.07.88 CH 2891/88

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
07.03.90 Patentblatt 90/10

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI SE

71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG  
Klybeckstrasse 141  
CH-4002 Basel (CH)

72 Erfinder: Marte, Walter  
Bärenfelsstrasse 3  
CH-9631 Ullsbach (CH)

Rys, Paul, Prof. Dr.  
In der Looren 51  
CH-8053 Zürich (CH)

54 Verfahren zum Färben und Bedrucken von cellulosischen Fasermaterialien mit Küpenfarbstoffen.

57 Verfahren zum Färben und Bedrucken von cellulosischen Fasermaterialien mit Küpenfarbstoffen in Gegenwart von Endiolen als Reduktionsmitteln und Alkali, wobei man zur Reduktion der Küpenfarbstoffe zusätzlich geringe Mengen organischer, mit Wasser mischbarer Lösungsmittel, z.B. niedermolekulare Alkohole, einsetzt. Die Verküpfung der Küpenfarbstoffe erfolgt vollständig und gleichmässig in relativ kurzer Zeit, die erhaltenen Küpenfärbungen sind reproduzierbar und zeichnen sich durch gute Egalität und Echtheiten aus.

**EP 0 357 548 A1**

## Beschreibung

## Verfahren zum Färben und Bedrucken von cellulosischen Fasermaterialien mit Küpenfarbstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben und Bedrucken von cellulosischen Fasermaterialien mit Küpenfarbstoffen in Gegenwart von Endiolen als Reduktionsmitteln und Alkali.

- 5 Das Färben und Bedrucken von cellulosischen Fasermaterialien mit Küpenfarbstoffen wird im allgemeinen in alkalischen Medien mit Natriumdithionit (Hydrosulfit) als Reduktionsmittel und in der Regel in Gegenwart erheblicher Mengen Komplexbildner durchgeführt. Hydrosulfit besitzt bereits bei niedriger Temperatur eine hohe Reduktionskraft, ist aber in alkalischer Lösung empfindlich gegen Sauerstoff. Durch Oxidation des Hydrosulfits entsteht Natriumsulfat, das sich nur unvollkommen aus den Farbabwässern wieder entfernen lässt. Abwässer mit hoher Sulfit/Sulfatlast sind korrosiv und können so z.B. Abwasserleitungen (Betonröhren) zerstören. Kommt es zu Sulfatablagerungen, so kann ferner durch anaeroben Abbau Schwefelwasserstoff entstehen. Problematisch ist ferner auch die Anwesenheit der Komplexbildner im Abwasser.

- 10 Es ist bereits versucht worden, Hydrosulfit als Verküpfungs(Reduktions)Mittel für das Färben mit Küpenfarbstoffen ganz oder teilweise zu ersetzen, u.a. auch durch Endiole, die sich in alkalischem Medium durch stark negative Redoxpotentiale auszeichnen.

- 15 Die Untersuchungen zur Verküpfung (Reduktion) von Küpenfarbstoffen, insbesondere von Indigo, mit Endiolen zeigten indessen nur unbefriedigende Resultate, insbesondere da die Verküpfung nur unvollständig erfolgte und die erhaltenen Färbungen die hohen Anforderungen, z.B. bezüglich der Farbkonstanz und der Egalität, nicht erfüllen konnten.

- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, unter Vermeidung von Hydrosulfit als Verküpfungsmittel, ein Verfahren zum Färben und Bedrucken cellulosischer Textilmaterialien mit Küpenfarbstoffen bereitzustellen, das bei möglichst vollständiger Verküpfung zu Färbungen führt, die den gestellten hohen Anforderungen gerecht werden.

- 25 Es wurde nun gefunden, dass man die gestellte Aufgabe erfindungsgemäss dadurch lösen kann, dass man zur Reduktion der Küpenfarbstoffe zusätzlich geringe Mengen organischer, mit Wasser mischbarer (hydrophiler) Lösungsmittel einsetzt.

- Insbesondere ist das erfindungsgemässe Verfahren zum Färben von cellulosischen Fasermaterialien mit Küpenfarbstoffen aus wässrig-alkalischen Färbeflotten und in Gegenwart von Endiolen als Reduktionsmittel geeignet, wobei dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass die Färbeflotten zusätzlich 0,1 bis 10 Gew.-% des mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels enthalten.

- 30 Gegenstand der Erfindung sind ferner die wässrig-alkalischen Färbeflotten oder Druckpasten zur Durchführung des erfindungsgemässen Färbeverfahrens, Küpenfarbstoffzubereitungen (Stammküpen), aus denen die Färbeflotten/Druckpasten hergestellt werden können, sowie die verfahrensgemäss erhaltenen gefärbten und bedruckten (textilen) cellulosischen Fasermaterialien.

- 35 Unter Küpenfarbstoffen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ausser den indigoiden Farbstoffen, wobei Indigo selbst bevorzugt ist, auch anthrachinoide Farbstoffe und gegebenenfalls auch nicht vorreduzierte Schwefelfarbstoffe zu verstehen. Für Einzelheiten wird auf die Abschnitte Küpen- und Schwefelfarbstoffe (vat/sulphur dyes) im Colour Index (C.I.), Dritte Auflage, 1971, publiziert von der Society of Dyers and Colourists, verwiesen.

- 40 Die wässrig-alkalischen Flotten, in denen die Färbungen durchgeführt werden, sind stark alkalisch, d.h. sie weisen pH-Werte im Bereich von etwa 11 bis 14, vorzugsweise 12 bis 14 oder 13 bis 14, auf.

Die Einstellung der pH-Werte erfolgt in der Regel mit wässrigen Alkalimetallhydroxid-, insbesondere Natriumhydroxid- gegebenenfalls auch Kaliumhydroxidlösungen.

- 45 Zur Reduktion der Küpenfarbstoffe im erfindungsgemässen Verfahren werden Endiole eingesetzt. Es handelt sich dabei in der Regel um  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindungen, die sich durch eine stark reduzierende Wirkung in alkalischem Medium auszeichnen.

- Typische, in alkalischem Medium Endiole (Endiolate) bildende Verbindungen sind im besonderen niedermolekulare ( $C_2$ - $C_6$ )  $\alpha$ -Hydroxyketone und  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde, wie z.B. Monohydroxyacetone, Dihydroxyacetone, Glykolaldehyd, Dihydroxybutanon, 2,3-Dihydroxyacrylaldehyd (Triose-Redukton), Ascorbinsäure, Cyclopentendiol-on (Reduktinsäure).

Besonders bevorzugt sind Mono- und Dihydroxyacetone.

Man verwendet die Reduktionsmittel im allgemeinen in Mengen von etwa 20 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Farbstoff.

- 55 Die für das erfindungsgemässe Verfahren infrage kommenden organischen Lösungsmittel sollen mindestens in den angegebenen Mengen von 0,1 bis 10, insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, in denen sie in den Färbebädern eingesetzt werden, mit Wasser mischbar sein, d.h. mit Wasser eine homogene Phase bilden.

- Da man aber auch von sog. Stammküpen ausgehen kann, die nach entsprechender kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Verdünnung die Färbebäder bilden, sollten die genannten Lösungsmittel bevorzugt in einer weitaus grösseren Menge noch mit Wasser mischbar sein, also etwas bis 50 Gew.-% (Bereich 0,1 bis 50 Gew.-%).

Es kommen sowohl protische als auch aprotische organische Lösungsmittel in Betracht, die nicht reduzierend wirken sollten. Insbesondere handelt es sich dabei um niedermolekulare Lösungsmittel, wie z.B., -  $C_1$ - $C_4$ -Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol oder n-Butanol, wobei Methanol und

iso-Propanol besonders bevorzugt sind;

- Ketone, wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, 4-Hydroxy-4-methylpentanon-2 (Diacetonalkohol) und Cyclohexanon;

- Ether, wie z.B. Diisopropylether, Dioxan und Tetrahydrofuran;

- Acetale, wie z.B. Glykolformal und Glycerinformal;

- Glykole und Glykoether, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Ethylenglykolmonomethyl-, -ethyl- oder -butylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -ethylether und Ethylenglykoldimethylether;

- Thioglykole, wie z.B. Thiodiglykol;

- Nitrile, wie z.B. Acetonitril;

- Pyridine, wie z.B. Pyridin und die Picoline ( $\alpha, \beta, \gamma$ );

- Lactone, wie z.B.  $\gamma$ -Butyrolacton;

- Lactame, wie z.B. Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon und 1,5-Dimethylpyrrolidon;

- C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Alkanolamine, z.B. primäre, sekundäre oder tertiäre Alkanolamine, vorzugsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, n-Propanolamin oder iso-propanolamin;

- Säureamide niedriger Carbonsäuren oder anorganischer Säuren, wie z.B. Formamid, N,N-Dimethylformamid, Acetamid, N,N-Dimethylacetamid, Tris-(dimethylamido)-phosphat und Bis-(dimethylamido)-methanphosphat;

- Harnstoffe, wie z.B. N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff;

- Sulfone oder Sulfoxide, wie z.B. Sulfolan (Tetramethylsulfon), 3-Methylsulfolan und Dimethylsulfoxid.

Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren, das unter Verwendung einer Kombination von Endiolen als Reduktionsmittel und organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln durchgeführt wird, ist praktisch für alle Färb- und Druckverfahren mit Küpenfarbstoffen, insbesondere Indigo, geeignet.

Diese Verfahren können im Temperaturbereich von Raumtemperatur (15 bis 20°C) bis etwa 120°C, insbesondere 15 bis 80°C, durchgeführt werden. Die gute Stabilität der Reduktionsmittel im Vergleich mit dem relativ unbeständigen Hydrosulfit, erlaubt beim Arbeiten aus einem Färbebad, z.B. auf dem Jigger, auf der Haspelkufe, dem Kreuzspulfärbeapparat und dem Foulard den Einsatz deutlich geringerer Mengen an Reduktionsmitteln als bisher üblicherweise angewendet wurden. Aus dem gleichen Grund kann man auf den oben genannten Apparaten bei höheren Temperaturen färben als bisher, wodurch sehr egale Färbungen erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch für kontinuierliche Färbeweise, z.B. als Pad-Steam-Verfahren oder als Kaltlagerverfahren geeignet. Beim Pad-Steam-Verfahren wird der Küpenfarbstoff (als Pigment) auf das Textilmaterial aufgebracht, dieses wird dann in der Regel zwischengefroren; anschliessend wird eine wässrige Flotte mit der Reduktionsmittel-/Lösungsmittel-Kombination aufgebracht und bei höheren Temperaturen, z.B. in einer Wasserdampfatmosfera bei 100°C, entwickelt (reduziert) und dann wie üblich durch z.B. Spülen, Oxidieren und Seifen fertiggestellt.

Beim Pad-Steam-Verfahren mit Hydroxyaceton als Reduktionsmittel ergibt sich gegenüber dem bisher für dieses Verfahren verwendeten Dithionit eine Einsparung von mehr als 50 Gew.-% an Reduktionsmittel.

Gleiche Vorteile lassen sich auch erzielen, wenn man nach dem Kaltlagerverfahren arbeitet. Nach diesem Verfahren wird ein mit Küpen- oder Schwefelfarbstoff geklotztes Gewebe mit einer Reduktionsmittelflotte der angegebenen Zusammensetzung getränkt, das Gewebe aufgewickelt und einige Stunden bei Raumtemperatur gelagert, wobei die Reduktion und Fixierung des Farbstoff erfolgt. Anschliessend wird in üblicher Weise fertiggestellt.

Gegebenenfalls kann das erfindungsgemäße Verfahren auch als einbadiges Klotzverfahren durchgeführt werden, indem man eine wässrige Flotte, die den Küpenfarbstoff, Alkali, das Reduktionsmittel und das organische Lösungsmittel enthält, auf das Textilmaterial aufbringt und die Färbung durch Dämpfen oder Kaltlagern entwickelt und dann wie üblich fertigstellt.

Schliesslich kann das erfindungsgemäße Verfahren auch als Druckverfahren durchgeführt werden, z.B. als Zweiphasendruckverfahren durch Aufdrucken der Küpenfarbstoffe mit einer üblichen Verdickungsmittel und Reduktionsmittel enthaltenden Druckpaste, Zwischentrocknen, Aufklotzen einer Lösungsmittel und Alkali enthaltenden Klotzflotte, und Entwickeln in einem für den Zweiphasendruck geeigneten Dämpfer, wobei auch hier wie üblich durch Spülen, Oxidieren und Seifen fertiggestellt wird.

Beim Direktdruckverfahren enthält die Druckpaste neben dem Farbstoff, Verdickungsmittel, Alkali, Reduktionsmittel und Lösungsmittel.

Die wässrigen Färbeflotten/Druckpasten zur Durchführung des erfindungsgemässen Färbverfahrens aus einem Bad (einbadig) sind ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass sie den Küpenfarbstoff, ein Alkalimetallhydroxid, ein Endiol als Reduktionsmittel und 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Färbeflott/Druckpaste, eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel sowie weitere übliche Hilfsmittel enthalten.

Die Mengen an Farbstoff, Alkali und Reduktionsmittel in diesen Färbeflotten können innerhalb weiter Grenzen schwanken.

In der Regel beträgt die Farbstoffmenge, die abhängig von der gewünschten Farbtiefe ist, 0,1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das zu färbende Substrat.

Die Menge Alkali soll ausreichen, um einen pH-Wert im Bereich von 11 bis 14, vorzugsweise 12 bis 14 oder 13 bis 14, einzustellen.

Die Reduktionsmittelmenge beträgt etwa 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Färbeflotte.

Zur Herstellung der wässrigen Färbeflotten/Druckpasten, wie sie erfindungsgemäss verwendet werden, kann man (konzentrierte) Küpenfarbstoffzubereitungen - und diese sind ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung - einsetzen, die neben dem Küpenfarbstoff, die genannten Reduktions- und Lösungsmittel, sowie gegebenenfalls auch übliche Hilfsmittel wie Dispergier- und Stellmittel, und Wasser enthalten.

Die Menge der Reduktionsmittel beträgt etwa 1 bis 2, vorzugsweise 1,4 bis 1,6 sog. Verküpfungsäquivalente pro Äquivalent Farbstoff, wobei als Verküpfungsäquivalent die Menge Reduktionsmittel angesehen werden soll, die eine ausreichende (vollständige) Verküpfung sicherstellen kann.

Die Menge an Lösungsmittel wird so gewählt, dass nach der Herstellung der Färbeflotten die angegebene Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% anwesend ist.

Die Wassermenge ist abhängig davon, ob es sich um feste, teigartige oder flüssige Küpenfarbstoffzubereitungen handelt.

Damit sie stabil bleiben, sind sie sauer oder neutral eingestellt. Unmittelbar vor ihrer Anwendung zur Herstellung der genannten Färbeflotten werden sie dann durch Zugabe geeigneter Alkalien alkalisch eingestellt (pH-Wert 11 bis 14) und gegebenenfalls mit Wasser verdünnt.

Die Verküpfung der Küpenfarbstoffe kann während des eigentlichen Färbe/Druckverfahrens, aber auch getrennt davon durchgeführt werden (vorverküpfte Farbstoffzubereitungen, die zur Herstellung von Färbeflotten oder Druckpasten eingesetzt werden können).

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren kann man die (Vor)verküpfung der Farbstoffe und das eigentliche Färben und Bedrucken von Textilmaterialien auch kontinuierlich miteinander verbinden, indem man die (stabilen) Zubereitungen mit den verküpften Farbstoffen direkt zum Färben und Bedrucken weiterverwendet.

Die Stabilität der Küpenfarbstoffzubereitungen bzw. der Färbebäder/Druckpasten und damit ihre Anwendungseigenschaften können gegebenenfalls auch dadurch noch verbessert werden, dass man bei ihrer Herstellung aus den Suspensionen, die die schwerlöslichen Küpenfarbstoffe, ferner als weitere Komponenten Wasser, Alkohole, Reduktionsmittel, Tenside, Alkalimetallhydroxide und gegebenenfalls weitere übliche Zusätze enthalten, Ultraschall einsetzt. Man kann durch eine solche Ultraschallbehandlung Farbstoffzubereitungen oder Färbebäder oder Druckpasten erhalten, die eine wesentlich homogenere und feinkörnigere Verteilung der Küpenfarbstoffe aufweisen, wodurch gleichzeitig eine verbesserte Reduktion (höhere Konzentration des verküpften Farbstoffs) und damit auch eine höhere Farbstoffausbeute auf dem Substrat erreicht werden kann.

Die Einsatzmenge an Reduktionsmitteln und den übrigen Komponenten kann so generell verringert werden.

Man geht in der Regel so vor, dass man die Farbstoffsuspension zunächst rührt und dann die Farbstoffagglomerate mittels Ultraschall zerkleinert. Der Auflöse- und Verküpfungsprozess für die Küpenfarbstoffe kann somit wesentlich verkürzt werden; es eröffnet sich damit wie angegeben auch die Möglichkeit, das Färbeverfahren mit den Küpenfarbstoffen kontinuierlich durchzuführen.

Die Ultraschallwellen, die verfahrensgemäss zur Anwendung gelangen, werden in einem üblichen Ultraschallgenerator erzeugt. Ihre Frequenz liegt im Bereich von 16 kHz und darüber, z.B. im Bereich von 18 bis 35, vorzugsweise 20 bis 25 kHz. Die aufzuwendende Ultraschallenergie hängt von der Art des Farbstoffs aber auch von den anderen Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Lösungsmittel, Korngrösse des Farbstoffs usw. ab. Normalerweise ist eine Energiemenge von 50 bis 100 Watt (5 bis 10 mkg/s) für Farbstoffpräparationen, wie sie in den nachfolgenden Beispielen verwendet werden, ausreichend.

Das erfindungsgemässe Verfahren zum Färben und Bedrucken mit Küpenfarbstoffen kann für cellulosische Fasermaterialien in den verschiedensten textilen Verarbeitungszuständen eingesetzt werden. So können z.B. Fasern, Fäden, Garne, Gewebe oder Gewirke aus vorzugsweise nativer und/oder regenerierter Cellulose, daneben aber auch Mischgewebe oder Mischgespinste, die zusätzlich einen Faseranteil aus weiteren natürlichen oder synthetischen Fasern, z.B. übliche Polyamid- oder Polyesterfasern, enthalten, gefärbt oder bedruckt werden. Soll der nichtcellulosische Faseranteil mitgefärbt werden, können die dafür geeigneten Farbstoffe (z.B. Säure- oder Dispersionsfarbstoffe) eingesetzt werden.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren werden überraschende Vorteile auf dem Gebiet des Färbens und Bedruckens von cellulosischen Textilfasermaterialien mit Küpenfarbstoffen, insbesondere Indigo, erreicht.

Genannt seien u.a. die gleichmässige und vollständige Reduktion der Küpenfarbstoffe (keine Ueberreduktion); die hohe Stabilität der reduzierten (verküpften) Farbstoffflotte - keine Ausfällung des verküpften Farbstoffs bis in relativ hohe Konzentrationen - was besonders wichtig bei der Verwendung von sog. Stammküpen ist, die eine ausreichend lange Standzeit (mehrere Stunden) aufweisen sollen. Das Färben in tiefen Farbtönen wird dadurch vereinfacht und man erhält egale Färbungen.

Weiter ist die Verbesserung der textilmechanischen Eigenschaften des gefärbten Textilfasermaterials aufgrund des niedrigen Salzgehalts in den Waschbädern (verringerte Salzablagerungen auf den Fasermaterialien), die einfache Dosierung der (flüssigen) Reduktions- und organischen Lösungsmittel und die gute Reproduzierbarkeit der Färbungen zu erwähnen.

Aus den Färbereiabwässern können die Farbstoffe (Indigo) gegebenenfalls in relativ einfacher Weise und ohne Störung durch einen zu grossen Salzgehalt zurückgewonnen werden, z.B. durch Ultrafiltration. In einer anschliessenden biologischen Reinigungsstufe können organische Bestandteile aus dem Abwasser entfernt und dieses so gereinigte Abwasser schliesslich wieder dem Färbeprozess zugeführt werden.

Die Möglichkeit, die Abwässer so zu reinigen und wieder zu verwenden, ergibt sich insbesondere aus der Tatsache, dass die Anwesenheit von Sulfiten/Sulfaten im Abwasser vermieden werden kann.

Man erreicht so eine deutliche Verringerung der Abwasserlast.  
Schliesslich können auch die Lösungsmittel mindestens teilweise zurückgewonnen und wieder verwendet oder anderweitig genutzt werden.

In den nachfolgenden Beispielen wird die vorliegende Erfindung näher erläutert, ohne sie auf die Beispiele zu beschränken. Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht. Die Temperatur ist in Celsiusgraden angegeben.

5

Beispiel 1

Vorgereinigtes Baumwollgewebe wird in einen Jigger eingebracht, der eine Färbeflotte folgender Zusammensetzung enthält:

10

4 Teile	Indigo
2 Teile	Methanol
2 Teile	Monohydroxiaceton
10 Teile	eines anionischen Netzmittels (10%ige Lösung von Subitol RZO®)
25 Teile	wässrige Natriumhydroxidlösung (40%)
957 Teile	Wasser
1000 Teile	

15

20

25

Die Temperatur der Flotte beträgt 50°C. Das Flottenverhältnis beträgt 1 : 6.

Nach einer Färbezeit von 30 Minuten wird das Gewebe wie üblich oxidiert und geseift.

Man erhält eine egale tiefblaue Färbung mit guten Echtheiten.

Aus der nahezu erschöpften Flotte gewinnt man den Restfarbstoff mittels Ultrafiltration zurück und das Restabwasser kann direkt der biologischen Entsorgung zugeführt und gegebenenfalls wiederverwendet werden.

30

Beispiel 2

Rohgarn wird mit einer Geschwindigkeit von 40 m/Minute kontinuierlich in einer entsprechenden Färbeanlage nach einem Stammküpenverfahren gefärbt. Die Stammküpe wird kontinuierliche in das Färbebad in einer Verdünnung von 1 : 20 eingebracht. Die Stammverküpe erfolgt ausserhalb des Färbebades bei 50°C. Die Stammküpe hat die folgende Zusammensetzung:

35

80 Teile	Indigo
50 Teile	Isopropanol
50 Teile	Monohydroxiaceton
5 Teile	eines anionischen Netzmittels (10%ige wässrige Lösung von Subitol RZO®)
150 Teile	wässrige Natriumhydroxidlösung (40%ig)
665 Teile	Wasser
1000 Teile	

40

45

50

Die Temperatur der Färbeflotte beträgt 40°C. Die Flottenaufnahme beträgt 60 Gew.-%.

Anschliessend wird wie üblich oxidiert und fertiggestellt.

Man erhält ein egal tiefblau gefärbtes Garn mit guten Allgemeinechtheiten.

Das während des Waschprozesses abgelöste Farbstoffpigment wird mittels einer Ultrafiltrationsanlage zurückgewonnen und das Permeat anaerob entsorgt.

55

Beispiel 3

60

(a) Baumwollgarn auf Kreuzspulen aufgewickelt wird auf einem handelsüblichen Garnfärbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1:12 in einem Bad folgender Zusammensetzung gefärbt:

65

	10 Teile	des Farbstoffes C.I. Vat Orange 29
	50 Teile	Aethanol
5	8 Teile	Monohydroxiaceton
	30 Teile	wässrige Natriumhydroxidlösung (40%)
	902 Teile	Wasser
10	1000 Teile	

Die Temperatur der Flotte wird innerhalb von 15 Minuten von 20° C auf 60° C gesteigert und es wird während 30 Minuten bei dieser Temperatur gefärbt. Danach wird wie üblich gespült, oxydiert und fertiggestellt. Die Färbung ist durch eine gute Wickeldurchströmung und hohe Egalität gekennzeichnet.

(b) Beispiel (3a) wird wiederholt; bevor das Färbebad jedoch in den Garnfärbeapparat eingefüllt wird, wird es mit Ultraschall behandelt (22 kHz, 70 Watt, 55° C), wodurch die Verküpfung des Farbstoffs beschleunigt und der Grad der Verküpfung erhöht werden kann. Man erhält so eine verbesserte Farbstoffausbeute auf der Faser und erhält Färbungen mit grösserer Farbtiefe.

(c) Beispiel (3a) wird mit 10 Teilen des Farbstoffs der Formel C.I. Vat Blue 6 (C.I. Nr. 69825) wiederholt. Die Färbung weist ebenfalls eine gute Egalität und gute Echtheiten auf.

#### Beispiel 4

(a) Baumwollgewebe wird auf einer handelsüblichen Jet-Anlage bei einem Flottenverhältnis von 1:10 bei 60° C gefärbt. Das Ansetzen des Färbebades erfolgt ähnlich einem Stammküpenverfahren.

Die Stammküpe hat die folgende Zusammensetzung:

	40 Teile	des Farbstoffs C.I. Vat Blue 6 (C.I. Nr. 69825)
	250 Teile	Methanol
30	30 Teile	Monohydroxiaceton
	72 Teile	wässrige Natriumhydroxidlösung (40%)
	608 Teile	Wasser
35	1000 Teile	

Die Verküpfung erfolgt bei 60° C; die Stammküpe wird nach ca. 30 Minuten Reaktionsdauer im Verhältnis 1:5 mit Wasser verdünnt, so dass der Methanolanteil im Färbebad nur noch ca. 4 Gew.-% beträgt. Die so verdünnte Flotte wird der Färbemaschine zugeführt und während 40 Minuten zirkuliert. Es tritt praktisch keine Schaumbildung auf. Anschliessend wird wie üblich oxydiert und fertiggestellt. Die erhaltene blaue Färbung zeichnet sich durch eine hohe Egalität aus.

(b) Beispiel (4a) wird mit 40 Teilen des Farbstoffs C.I. Vat Orange 29 wiederholt. Man erhält ebenfalls eine egale Färbung mit guten Allgemeinechtheiten.

#### Beispiel 5

Ein Baumwollgewebe wird mit einer, einen nicht vorreduzierten Schwefelfarbstoff und Monohydroxyaceton enthaltenden Druckpaste bedruckt und getrocknet. Anschliessend erfolgt das Aufklotzen einer Alkali und Lösungsmittel enthaltenden wässrigen Lösung nachfolgender Zusammensetzung:

Druckpaste:

	150 Teile	C.I. Sulfur Black 11
	50 Teile	Monohydroxiaceton
55	150 Teile	eines Verdickungsmittels (Monagum B <sup>®</sup> , 10%)
	350 Teile	eines Verdickungsmittels (Meyprogum CRN <sup>®</sup> , 5%)
60	300 Teile	Wasser
	1000 Teile	

Klotzlösung:

720 Teile	Wasser	5
100 Teile	Diethylenglykolmono- methylether	
100 Teile	Ethylenglykol	
<u>80 Teile</u>	wässrige Natriumhydroxidlösung (40%)	10
1000 Teile		

Anschliessend erfolgt eine Dämpffixierung mittels Sattdampf während 30 Sekunden, gefolgt vom Oxydations- und Spülprozess. Die Fertigstellung wird wie üblich durchgeführt. 15

Man erhält ein schwarz gefärbtes Baumwollgewebe mit guter Egalität.

Das Verfahren ist gekennzeichnet durch seine gute Reproduzierbarkeit in Bezug auf Farbstärke und Egalität. Ein weiterer Vorteil ist die hohe Pastenhaltbarkeit trotz der Anwesenheit des Reduktionsmittels. 20

Beispiel 6

Vorgereinigtes Baumwollgewebe wird in einem Jigger gefärbt, der folgende Färbeflotte enthält:

x Teile	Farbstoff	25
50 Teile	Methanol	
5 Teile	Monohydroxiaceton oder Dihydroxiaceton	
100 Teile	wässrige Natriumhydroxidlösung (40%)	30
<u>y Teile</u>	Wasser	
1000 Teile		

Das Flottenverhältnis beträgt 1:20, der pH-Wert 13,1. Nach einer Färbezeit von 45 Minuten wird das Gewebe wie üblich oxidiert und geseift. 35

Mit den in Tabelle 1 angegebenen Farbstoffen erhält man egale und echte Färbungen in den genannten Farbtönen. 40

40

45

50

55

60

65



Tabelle 1

Farbstoff	Teile Farbstoff (x)	Teile Wasser (y)	Färbetemperatur (°C)	Farbton des gefärbten Gewebes
C.I. Vat Blue 18 (C.I. 59815)	1,05	843,95	55	Blau
C.I. Vat Green 3 (C.I. 69500)	1,3	843,7	55	Grün
C.I. Vat Red 10	2,5	842,5	55	Rot
C.I. Vat Brown 1 (C.I. 70800)	1,3	843,7	55	Braun
C.I. Vat Orange 11 (C.I. 70805)	1,3	843,7	55	Gelb
C.I. Vat Blue 4 (C.I. 69800)	1,95	843,05	55	Blau
C.I. Vat Black 25 (C.I. 69525)	1,4	843,6	55	Schwarz
C.I. Vat Green 1 (C.I. 59825)	0,85	844,15	63	Grün

Anstelle von Methanol kann man mit analogen Ergebnissen auch Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Glycerin, Glykolformal, Ethylenglykol, Propylenglykol, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykolmonomethyl-, -ethyl- oder -butylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Thiodiglykol, Acetonitril, Pyridin,  $\gamma$ -Butyrolacton, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon, 1,5-Dimethylpyrrolidon, Formamid, N,N-Dimethylformamid, Acetamid, N,N-Dimethylacetamid, Tris-(dimethylamido)phosphat, Bis-(dimethylamido)-methanphosphat, N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff, Tetramethylensulfon,  $\beta$ -Methylsulfolan, Dimethylsulfoxid, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, n-Propanolamin oder Isopropanolamin einsetzen.

Anstelle von 100 Teilen wässriger Natriumhydroxidlösung (40%) kann man auch mit Färbeflotten arbeiten, die 50 Teile der genannten wässrigen Natriumhydroxidlösung enthalten.

#### Beispiel 7

Baumwollgewebe wird auf einer handelsüblichen Jet-Anlage bei einem Flottenverhältnis von 1:10 bei 55 bis 60°C gefärbt. Das Ansetzen des Färbebads erfolgt ähnlich einem Stammküpenverfahren:

Die Stammküpe hat die folgende Zusammensetzung:

x Teile	Farbstoff
50 Teile	Methanol
5 Teile	Monohydroxiaceton oder Dihydroxiaceton
100 Teile	wässrige Natriumhydroxidlösung
y Teile	Wasser
1000 Teile	

Die Verküpfung erfolgt bei 55°C; der pH-Wert beträgt 12,9. Die Stammküpe wird nach ca. 20 Minuten Reaktionsdauer im Verhältnis 1:5 mit Wasser verdünnt.

Die so erhaltene Färbeflotte wird in die Färbemaschine gepumpt und dort während 45 Minuten bei 55 bis 60°C zirkuliert. Anschliessend wird wie üblich oxidiert und fertiggestellt.

Unter Verwendung der in Tabelle 2 angegebenen Farbstoffe erhält man egale und echte Färbungen in den angegebenen Farbtönen.

Tabelle 2

Farbstoff	Teile Farbstoff (x)	Teile Wasser (y)	Farbton des gefärbten Gewebes
C.I. Vat Orange 29	14,5	830,5	orangerot
C.I. Vat Blue 18 (C.I. 59815)	10,5	834,5	blau
C.I. Vat Green 3 (C.I. 69500)	13	832,0	grün
C.I. Vat Red 10	25	820,0	rot
C.I. Vat Brown 1 (C.I. 70800)	13	832,0	braun
C.I. Vat Orange 11 (C.I. 70805)	13	832,0	gelb
C.I. Vat Blue 4 (C.I. 69800)	19,5	825,5	blau
C.I. Vat Black 25 (C.I. 69525)	14	831,0	schwarz
C.I. Vat Green 1 (C.I. 59825)	8,5	836,5	grün

Verwendet man eine Stammküpe mit 10 Teilen Monohydroxiaceton, so kann man die Verküpfung (Reduktion) der Farbstoffe weiter beschleunigen.

Gegebenenfalls kann man die Verküpfung auch noch durch eine Ultraschallung der Stammküpe (55°C, Frequenz: 20 kHz, 50 bis 100 Watt), z.B. bei den Farbstoffen C.I. Vat Red 10 oder C.I. Vat Green 3, beschleunigen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben und Bedrucken von cellulosischen Fasermaterialien mit Küpenfarbstoffen in Gegenwart von Endiolen als Reduktionsmitteln und Alkali, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Reduktion der Küpenfarbstoffe zusätzlich organische, mit Wasser mischbare Lösungsmittel einsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1 zum Färben von cellulosischen Fasermaterialien mit Küpenfarbstoffen aus wässrig-alkalischen Färbeflotten und in Gegenwart von Endiolen als Reduktionsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass die Färbeflotten zusätzlich 0,1 bis 10 Gew.-% eines mit Wasser mischbaren

organischen Lösungsmittels enthalten.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Lösungsmittel niedermolekulare Alkohole, Ketone, Ether, Acetale, Glykole, Glykolether, Thioglykole, Nitrile, Pyridine, Lactone, Lactame, Säureamide, Harnstoffe, Sulfone oder Sulfoxide sind.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohol, Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Glycerinformal, Glykolfomal, Ethylenglykol, Propylenglykol, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykolmonomethyl-, -ethyl- oder -butylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Thiodiglykol, Acetonitril, Pyridin,  $\gamma$ -Butyrolacton, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon, 1,5-Dimethylpyrrolidon, Formamid, N,N-Dimethylformamid, Acetamid, N,N-Dimethylacetamid, Tris(dimethylamido)phosphat, Bis-(dimethylamido)methanphosphat, N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff, Tetramethylensulfon,  $\beta$ -Methylsulfolan oder Dimethylsulfoxid ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Lösungsmittel Ethanol, n-Propanol, n-Butanol und insbesondere Methanol oder iso-Propanol sind.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Lösungsmittel niedermolekulare Alkanolamine sind.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, n-Propanolamin oder Isopropanolamin ist.

8. Verfahren nach Anspruch 2 zum Färben von cellulosischen Fasermaterialien mit Küpenfarbstoffen aus wässrig-alkalischen Färbeflotten mit einem pH-Wert von 11 bis 14, bei Temperaturen von 15 bis 120°C und in Gegenwart von Mono- oder Dihydroxiaceton als Reduktionsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass die Färbeflotten zusätzlich 0,1 bis Gew.-% Methanol, Ethanol oder Isopropanol enthalten.

9. Verfahren nach Anspruch 2 zum Färben von cellulosischen Fasermaterialien mit Indigo aus wässrig-alkalischen Färbeflotten und in Gegenwart von Monohydroxiaceton als Reduktionsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass die Färbeflotten zusätzlich 0,1 bis 10 Gew.-% Methanol, Ethanol oder Isopropanol enthalten.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reduktion der Küpenfarbstoffe gegebenenfalls getrennt vom eigentlichen Färbe/Druckverfahren durchführt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die getrennt durchgeführte Reduktion der Küpenfarbstoffe und das Färbe/Druckverfahren in kontinuierlicher Weise durchführt.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass man Ultraschall für die Reduktion der Küpenfarbstoffe, für das Färbe/Druckverfahren oder für beide Verfahrensschritte anwendet.

13. Wässrige Färbeflotten oder Druckpasten zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Küpenfarbstoff, ein Alkalimetallhydroxid, ein Endiol als Reduktionsmittel und zusätzlich 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Färbeflotte/Druckpaste, eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels sowie gegebenenfalls übliche Hilfsmittel enthalten.

14. Wässrige Färbeflotten oder Druckpasten nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das zu färbende Substrat, eines Küpenfarbstoffs, ein Alkalimetallhydroxid in einer Menge, um einen pH-Wert von 11 bis 14 einzustellen, 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Färbeflotte/Druckpaste eines Endiols, und 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Färbeflotte/Druckpaste, eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels enthalten.

15. Färbeflotten oder Druckpasten nach den Ansprüchen 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Endiol Mono- oder Dihydroxiaceton und als organische Lösungsmittel Methanol, Ethanol oder Isopropanol enthalten.

16. Die gemäss den Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 oder unter Verwendung der Färbeflotten oder Druckpasten der Ansprüche 13 bis 15 gefärbten oder bedruckten cellulosischen Fasermaterialien.

17. Stabile Küpenfarbstoffzubereitungen zur Herstellung der wässrigen Färbeflotten oder Druckpasten nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass diese Zubereitungen neben dem Küpenfarbstoff, ein Endiol als Reduktionsmittel in einer Menge von 1 bis 2 Verküpfungsäquivalenten pro Äquivalent Farbstoff, ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel und gegebenenfalls übliche Hilfsmittel enthalten und durch Einstellung des pH-Wertes auf einen Wert von 11 bis 14, gegebenenfalls nach Verdünnung mit Wasser, in die wässrigen Färbeflotten/Druckpasten überführbar sind.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 81 0553

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	FR-A-2 164 824 (BASF) * Seite 1, Zeilen 1-29; Beispiele 1,2; Ansprüche 1,4 * ---	1	D 06 P 1/22 D 06 P 3/60
A	BE-A- 686 620 (CIBA) * Seite 2, Zeilen 1-6; Seite 3, Zeilen 11-26; Beispiele 1-3 * -----	1,3,4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D 06 P
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-11-1989	Prüfer LUDI M.M.B.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 150 01.82 (P0401)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**